

超急冷シリコン薄帯に関する研究

著者	竹内 登志男
号	650
発行年	1982
URL	http://hdl.handle.net/10097/11599

氏 名 たけ 竹 うち 内 と 登 し 志 お 男

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭和 58 年 3 月 9 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭和 38 年 3 月

東北大学工学部電子工学科卒業

学 位 論 文 題 目 超急冷シリコン薄帯に関する研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 津屋 昇

東北大学教授 西澤 潤一

論 文 内 容 要 旨

本論文は、超急冷法で作製したシリコン薄帯を太陽光発電素子に用いることを目的に行った超急冷シリコン薄帯の基礎特性を考察したものである。超急冷シリコン薄帯は厚さ数十 μm 、結晶粒径数十 μm の多結晶体で、毎秒数十mの超高速で作製される。この厚さは多結晶シリコン太陽電池の最大効率かつ最小の厚さを選択できる範囲にある。また超急冷シリコン薄帯における作製方法の簡易性、高速性それにシリコン原料の有効利用性ことから、太陽光発電実用化における目標、すなわち発電システムを生産するに必要なエネルギーよりはるかに大きいエネルギーを生産する発電システムを超急冷シリコン薄帯を用いて作製することが期待される。この研究では太陽電池基板として重要な基礎特性を明らかにすることを目標にしており、本論文は以下に示す8章からなっている。

第 1 章 序 論

近年エネルギー危機を契機に、将来化石エネルギー資源の枯渇が確実視され、以来代替エネルギー源の一つとして太陽エネルギーが期待されている。太陽光発電は供給が安定し、地域的に偏在がない。環境保全上の問題がない。他方式との協調性、両立性が良く技術水準の高い我が国において望ましい技術集約型という特徴をもつ。

しかしながら太陽電池の現在の技術においてシリコン単結晶基板の製造工程で全体に要するエネルギーの96パーセントと大きすぎることに問題点がある。本研究において超急冷法によるエネルギー

一節減型のシリコン薄帯の高速かつ連続作製を提案した。

1章では、初めに太陽エネルギー資源について概説し、次に本論文の概要を示して、この分野における本研究の位置づけを明らかにする。

第2章 シリコン薄帯高速作製の背景

本章では太陽電池の低コスト化を目標とする研究を行うにあたり、太陽電池研究の歴史と現況すなわち発明以来高効率化をめざした基礎研究の時代、そして宇宙用電源としての実用化の時代さらに新しいエネルギー資源としての太陽光発電の時代に入り低コストという新しい要請をうけた現在にいたるまでをまとめた。つぎに太陽電池におけるエネルギー変換プロセスすなわち半導体における光吸収、過剰キャリアの生成、キャリアの収集と接合における電流輸送から半導体材料のバンド幅との対応を中心に検討し、低コスト太陽電池の実用化における半導体材料のおかれている立場を明らかにする。

つぎに現在開発中の太陽電池用半導体基板の材料および作製方法をまとめ本研究でとり扱う超急冷シリコン薄帯の作製速度と冷却速度の高速性、シリコン素材の有効利用性について明らかにする。

第3章 超急冷シリコン薄帯の作製

太陽電池用半導体基板として用いるシリコン薄帯の作製方法として超急冷法を選択し、冷却体として回転ディスクを用いるディスク法急冷装置を試作した。装置の概略図を図1に示す。この装置は、シリコン融液の酸化を防ぐために急冷装置を超高真空槽内に設置し、真空中および各種のガス雰囲気中で作製が可能となるようにした。雰囲気ガスとしてはAr, He, N₂ Oー760 Torr 中において作製条件をパラメータとして作製できる装置である。さらに用いるノズルの材質、形状について検討し、実験段階では透明石英製円形ノズルが適当であることを示し、ディ

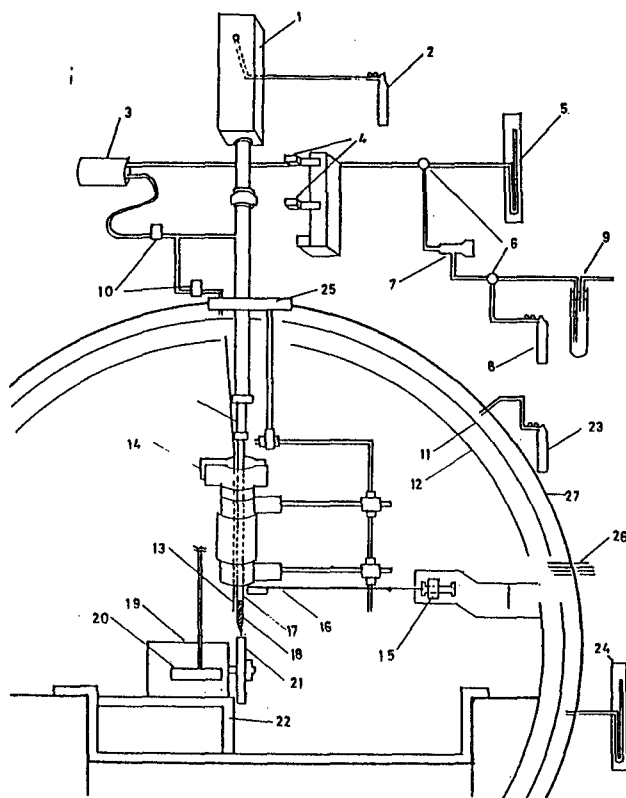


図1 雰囲気制御ディスク法急冷装置の概略図

スク材質としてAl, Cu, ステンレススチールを用いて作製できることを示した。ロール法においてはクロム鋼を基板材質とした。

第4章 超急冷法におけるシリコンの冷却過程

本章では、試作した実験装置を用いてシリコン薄帯を作製した結果についてのべ、つぎに超急冷法における冷却過程の理論的考察を行い、シリコン薄帯の作製結果を考察する。超急冷過程において質量保存則が成り立つと仮定し、これを巨視的な作製条件とした。この含まれる重要なパラメータ、ディスクの速度、シリコン融液の噴出圧、ノズル孔径、雰囲気ガス圧を変えて作製したシリコン薄帯の形状、大きさとの関係が巨視的な作製条件で記述されることが明らかになった。図2に噴出圧を変化させ他のパラメータを一定にして作製したシリコン薄帯の形状の測定結果を示す。図中実直線が巨視的な作製条件における理論値を示し、理論値に合った条件下で良い形状のシリコン薄帯が作製できることを示した。本作製装置は噴出圧と雰囲気圧を独立に設定できることから、雰囲気ガス圧ガス種を変えて作製した結果、形状に影響をおよぼさないが、薄帯のエッジの形状や表面構造作製条件設定の幅に変化を与える結果が得られた。雰囲気ガスの効果はレイノルズ数によって統一して説明できることを明らかにした。

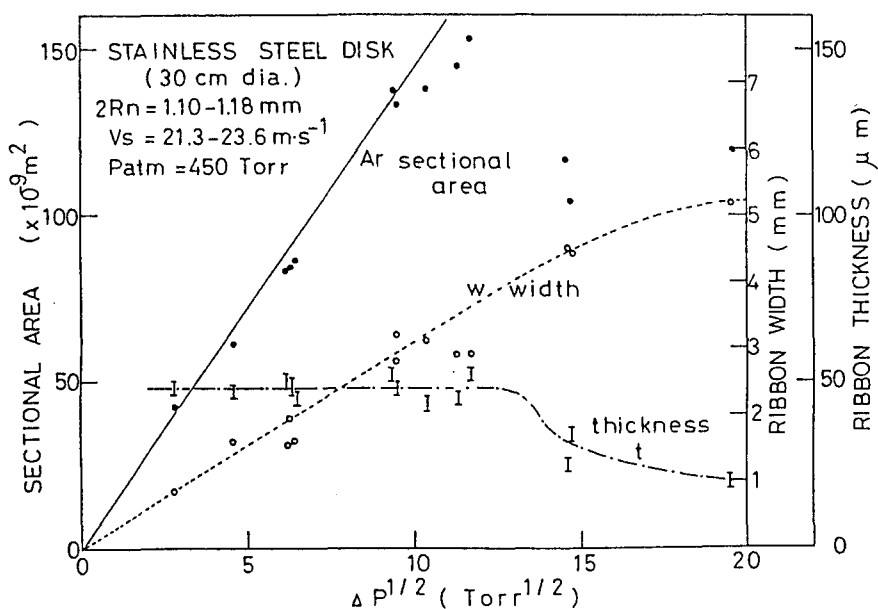
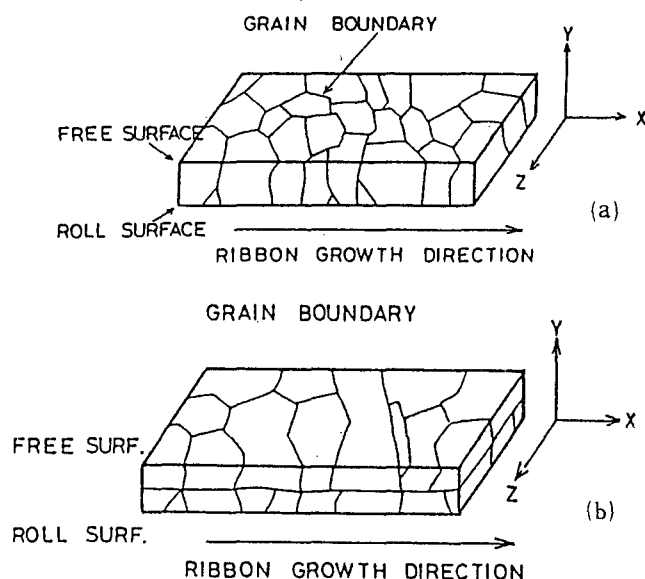


図2 噴出圧を変えて作製したシリコン薄帯の形状

第5章 超急冷シリコン薄帯の結晶性、不純物分析と光学特性

本章では、シリコン薄帯の形態、結晶性、不純物分析、光学特性の測定結果をまとめて示す。図3にディスク法およびロール法で作製したシリコン薄帯の結晶粒界構造を示す。またX線回折、透



(a) ディスク法で作製したシリコン薄帯
(b) ロール法で作製したシリコン薄帯

図3 超急冷シリコン薄帯の粒界構造の模式図

過電子線回折により、配向性の少ない多結晶であり、薄帯の表面および断面の粒界エッチングにより図3の粒界構造を明らかにした。また粒径は10から30 μm にピークをもって分布している。発光分光分析、オージェ分析の測定結果は本研究で行った超急冷過程において、不純物の混入がなかったことを示した。また光学特性の測定結果は吸収端が1.1 eVにある単結晶シリコンと同様の特性を示した。

第6章 超急冷シリコン薄帯の電気特性

本章ではボロンあるいは燐を 10^{14} – $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ ドープしたシリコン薄帯のオーム接触について明らかにした。不純物濃度を変えたシリコン薄帯の比抵抗は、同じ不純物濃度をドープしたシリコン単結晶より0.5–2桁高い値を示した。一方ホール効果の測定結果はシリコン薄帯中の担体濃度は、ボロンドープ、燐ドープの薄帯において 10^{14} – $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ の範囲でチャージの不純物に等しいことを示し、測定結果を図4に示した。この結果は粒界における不純物の偏析の効果は無視できるほど小さく、導電形も比抵抗もドーパントによって制御できることを明らかにした。

一方シリコン薄帯のホール移動度の測定結果は、単結晶より約1桁低い値を示し、

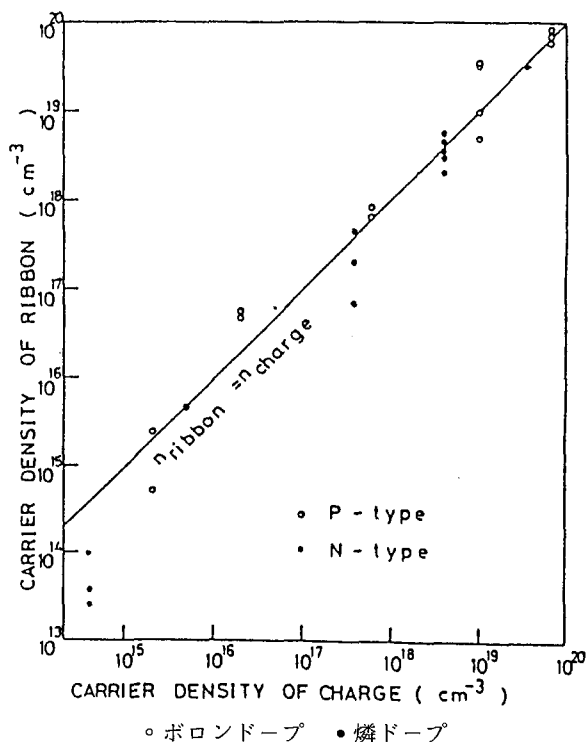


図4 シリコンチャージの不純物濃度に対しプロットした超急冷シリコン薄帯の担体濃度

担体濃度が $10^{15} - 10^{16} \cdot \text{cm}^{-3}$ において極小値を示した。これは、粒界における原子の不完全結合が界面準位をつくり結晶粒内の担体をトラップし、粒界近傍に空乏層を形成するという粒界トラップモデルにより良く説明できることを明らかにし、このときの界面準位の密度として $4 \times 10^{12} \cdot \text{cm}^{-2}$ を推定した。

燐を $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}^{-3}$ ドープした薄帯の粒界の乗直方向における電流－電圧特性は、その微分抵抗が印加電圧によらないオーム領域と電圧が増すと小さくなるバリスタ領域を示した。これは粒界の空乏層を流れる電流として説明された。

さらに本研究においてP型ネマチック液晶を用いたシリコンサンドイッチセルにおいて、シリコン基板のしみ出し電界による液晶分子の配向変化を測定することにより電位分布を直視できることを提案し、超急冷シリコン薄帯の電位分布の測定結果は粒界トラップモデルを支持するとともにミクロには粒界の電位分布が全く同一ではないことを示した。

第7章 超急冷シリコン薄帯太陽電池

本章においては、超急冷シリコン薄帯が太陽電池用材料として機能する可能性について実験的な考察および理論的な効率計算により検討した。まずP型シリコン薄帯にCVD法で n^+ 層を成長させ n^+p 接合太陽電池を試作し、AMI照射下で5.6%の変換効率を得た。また塗布拡散法で作製した n^+p 接合太陽電池は5.1%の変換効率を示した。この値は無反射コートにより8%近い値になる。

柱状構造多結晶シリコン太陽電池の変換効率を結晶粒内のキャリア分布の3次元計算を行い実用の目標値である10%の変換効率について検討した。その結果、結晶粒径を50 μm より大きくするか、粒界の再結合速度を小さくすることにより可能であることを試算した。

第8章 結 論

多結晶シリコン薄帯の太陽電池への応用を念頭において、その低コスト化に直接つながる超急冷法によるシリコン薄帯に着目し、装置の設計、試作、超急冷過程の検討および作製条件と得られたシリコン薄帯の関係を明らかにした。シリコン薄帯の結晶性、不純物分析、光学特性の測定結果から全体像を示した。つぎにドープ不純物の異なる薄帯の電気特性の測定より担体の輸送特性は粒界のトラップモデルで良く説明できることを明らかにした。また本研究において提案したP型ネマチック液晶を用いることにより粒界の電位分布が直視できることを示した。

最後に超急冷シリコン薄帯を基板として作製した太陽電池の変換効率および理論計算した結果より超急冷法で作製した超急冷シリコン薄帯は低コスト太陽電池基板として有用と考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

シリコン太陽電池は人工衛星，無人灯台などの電力源として特殊な用途に用いられてきた。近年化石燃料資源の枯渇が懸念されるにおよんで，太陽エネルギーを汎用エネルギー源として利用しようとする試みがなされるようになり，その一環として太陽電池の生産原価の低廉化に関する研究が盛んになってきた。

著者は，太陽電池の高速製造と生産原価の低廉化が期待できる超急冷法によってシリコン薄帯を製造する研究を行った。本論文はその成果をとりまとめたもので，全編8章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では，太陽電池について概観し，太陽電池製造における超急冷シリコン薄帯の重要性について述べている。

第3章では，本研究で製作した超急冷シリコン薄帯製造装置について述べている。

第4章では，第3章で述べた装置による超急冷シリコン薄帯の製造条件式を導き実験的に確かめている。この式によれば所望の断面積を有する薄帯を得るための製造条件が決定でき，これはシリコン薄帯製造上重要な知見である。

第5章では，製造したシリコン薄帯の結晶性，不純物濃度，光学的特性を調べている。超急冷シリコン薄帯が，その表面から裏面に貫いている柱状微結晶からなっていること，また薄帯には不純物の混入がほとんど生じないということを明らかにしている。これらはシリコン薄帯についての極めて重要な知見である。

第6章では，シリコン薄帯の電気的特性について述べている。シリコン薄帯の厚さ方向の比抵抗は，同じ不純物濃度を有するシリコン単結晶のものとほぼ同程度であることを明らかにしている。また不純物濃度と移動度の関係を求め，ある不純物濃度値で面内の移動度が最小値を示し，これは粒界に生ずる障壁層によることを明らかにしている。さらにこの結晶粒界障壁層の存在をP型ネマチック液晶を用いた測定法により確認している。

第7章では，超急冷シリコン薄帯を基板として製造した太陽電池が良好な特性を有することを示している。さらに柱状多結晶からなるシリコン薄帯太陽電池の変換効率を計算し，シリコン薄帯太陽電池の変換効率の一層の向上が期待できることを示している。

第8章は結論である。

以上要するに，本論文は超急冷シリコン薄帯の製造条件を求め，薄帯は多結晶構造であることを示し，これにもとづいて性能の解析を行い，超急冷法を汎用太陽電池の製造法として用いるための重要な基礎特性を明らかにしたもので，電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。